

Année 1964

N° d'ordre : 126

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

DE CRISTALLOGRAPHIE APPLIQUÉE

PAR

Anne-Marie DESCHAMPS

Licenciée ès Sciences

Contribution à l'étude de la structure du méthyl-3 isopropyl-4 phénol

Soutenue le 7 Décembre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. H. LONGCHAMBON	Président
J. COLONGE	} Examineurs
P. MICHEL	
G. von ELLER	Invité

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

Année 1964

N° d'ordre : 126

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

DE CRISTALLOGRAPHIE APPLIQUÉE

PAR

Anne-Marie DESCHAMPS

Licenciée ès Sciences

Contribution à l'étude de la structure du méthyl-3 isopropyl-4 phénol

Soutenue le 7 Décembre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. H. LONGCHAMBON	Président
J. COLONGE	} Examineurs
P. MICHEL	
G. von ELLER	Invité

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0036

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

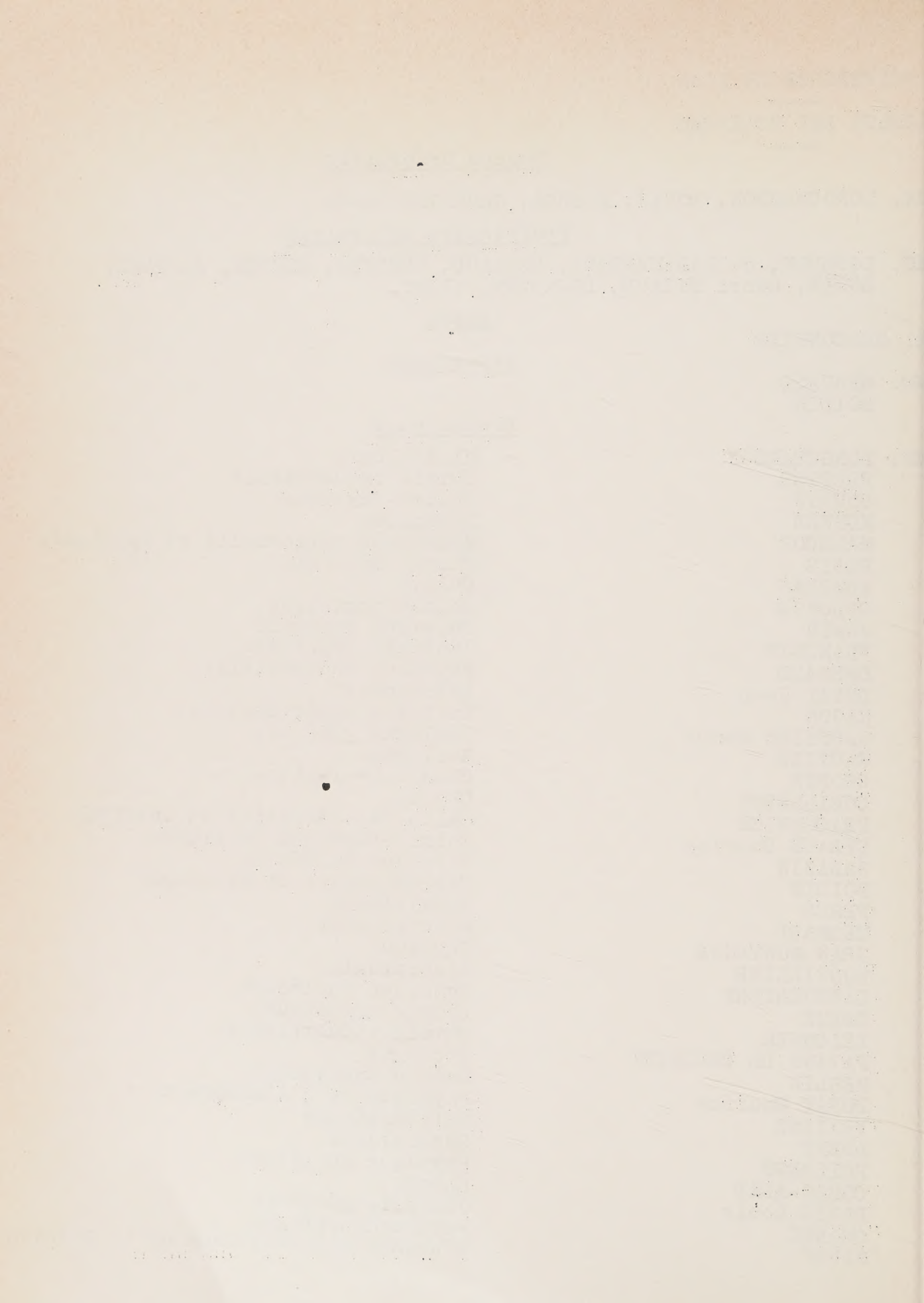
M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRAN MONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique



Professeurs (suite)

DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématique
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DU CET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mle CALAIS	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Ce travail a été effectué au laboratoire de Minéralogie théorique et appliquée de la Faculté des Sciences de Lyon.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Doyen H. LONGCHAMBON qui m'a accueillie dans son laboratoire et a bien voulu accepter de présider ce jury.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur J. COLONGE qui a bien voulu faire partie de ce jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. MICHEL qui m'a constamment guidée dans ce travail de recherche me prodiguant toujours avec bienveillance ses conseils et ses encouragements.

Je remercie Monsieur G. VON ELLER, maître de recherches au C.N.R.S., pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire me permettant de profiter largement de ses connaissances et de ses techniques pour préciser mon hypothèse de structure.

Je tiens enfin à remercier Madame PERRIN, assistante au laboratoire, pour sa collaboration précieuse et amicale.

Que tout le personnel du laboratoire soit remercié pour l'aide sympathique qu'il m'a apporté.

S O M M A I R E

Pages

<u>INTRODUCTION</u>		
<u>CHAPITRE I</u>	: <u>Préparation des cristaux de para-</u> <u>thymol :</u>	
	1) Obtention des germes	3
	2) Croissance des cristaux	3
	3) examen goniométrique des cris- taux	5
<u>CHAPITRE II</u>	: <u>Propriétés physiques :</u>	
	1) Propriétés optiques	6
	2) Propriétés mécaniques	6
	3) Propriétés thermiques	6
	4) Densité	6
	5) Pyroélectricité	7
<u>CHAPITRE III</u>	: <u>Etude du cristal aux rayons X :</u>	
	1) Diagramme de poudre	8
	2) Diagramme de Laue	10
	3) Diagramme de cristal tournant	12
	4) Nombre de molécules par maille	12
	5) Détermination du groupe de sy- métrie	13
	A) Diagramme de Weissenberg	13
	B) Diffraction électronique	15

CHAPITRE IV : Détermination des facteurs de structure expérimentaux :

1) Mesure des intensités	17
a) chambre de Weissenberg intégrante	17
b) méthodes de mesure des intensités	18
2) Facteurs affectant l'intensité	19
a) formule de l'intensité relative	19
b) facteurs géométriques affectant l'intensité	21
c) facteurs physiques affectant l'intensité.	21

CHAPITRE V : Quelques données sur les structures:

1) Problème de la phase dans la détermination des structures	28
a) introduction	29
b) méthode d'essai-erreur	30
c) utilisation des atomes lourds	30
d) méthode de Patterson	31
2) application de ces méthodes à l'étude du parathymol	34

<u>CONCLUSIONS</u> :	38
--------------------------------	----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u> :	40
----------------------------------	----

talline du parathymol, puis, par une étude aux rayons X, déterminé les dimensions de la maille cristallographique simple, la classe de symétrie et le groupe d'espace. De plus nous avons obtenu les valeurs des facteurs de structure nécessaire à la recherche de la structure; à partir de ces résultats nous avons réalisé une ébauche de celle-ci.

C H A P I T R E I

PREPARATION DES CRISTAUX

1°) Obtention des germes.

Dans une première étape nous avons purifié le produit commercial qui nous a été fourni par une maison de produits chimiques spécialisée dans la fabrication de phénols*. Le parathymol est d'ailleurs un sous-produit de la préparation du thymol ordinaire.

Cette purification a été effectuée par distillation à la pression atmosphérique et par zone fondue. Le parathymol ainsi obtenu est d'une assez grande pureté (F.111,3°C) pour nous permettre de faire croître des monocristaux transparents.

Nous avons alors préparé des germes de parathymol soit par évaporation de solutions saturées, soit par sublimation . Par évaporation à partir de solutions saturées d'alcool éthylique nous avons obtenu soit de fines plaquettes, soit de petits octaèdres. Par sublimation à partir p-thymol fondu nous avons recueilli de fines aiguilles de longueur variable (de 10 à 100 mm de long).

2°) Croissance des cristaux.

Nous avons mis au point une méthode pour obtenir à partir de ces germes des monocristaux de taille appréciable.

La difficulté résidait dans le fait que la para-thymol, comme tous les phénols, est très sensible à l'humidité. Nous avons résolu ce problème en plaçant notre montage de croissance dans une boîte à gants à atmosphère sèche contrôlée (fig.1).

* Nous remercions particulièrement Monsieur REYMOND de la Société Chrysa qui nous a aimablement fourni des quantités appréciables de parathymol.

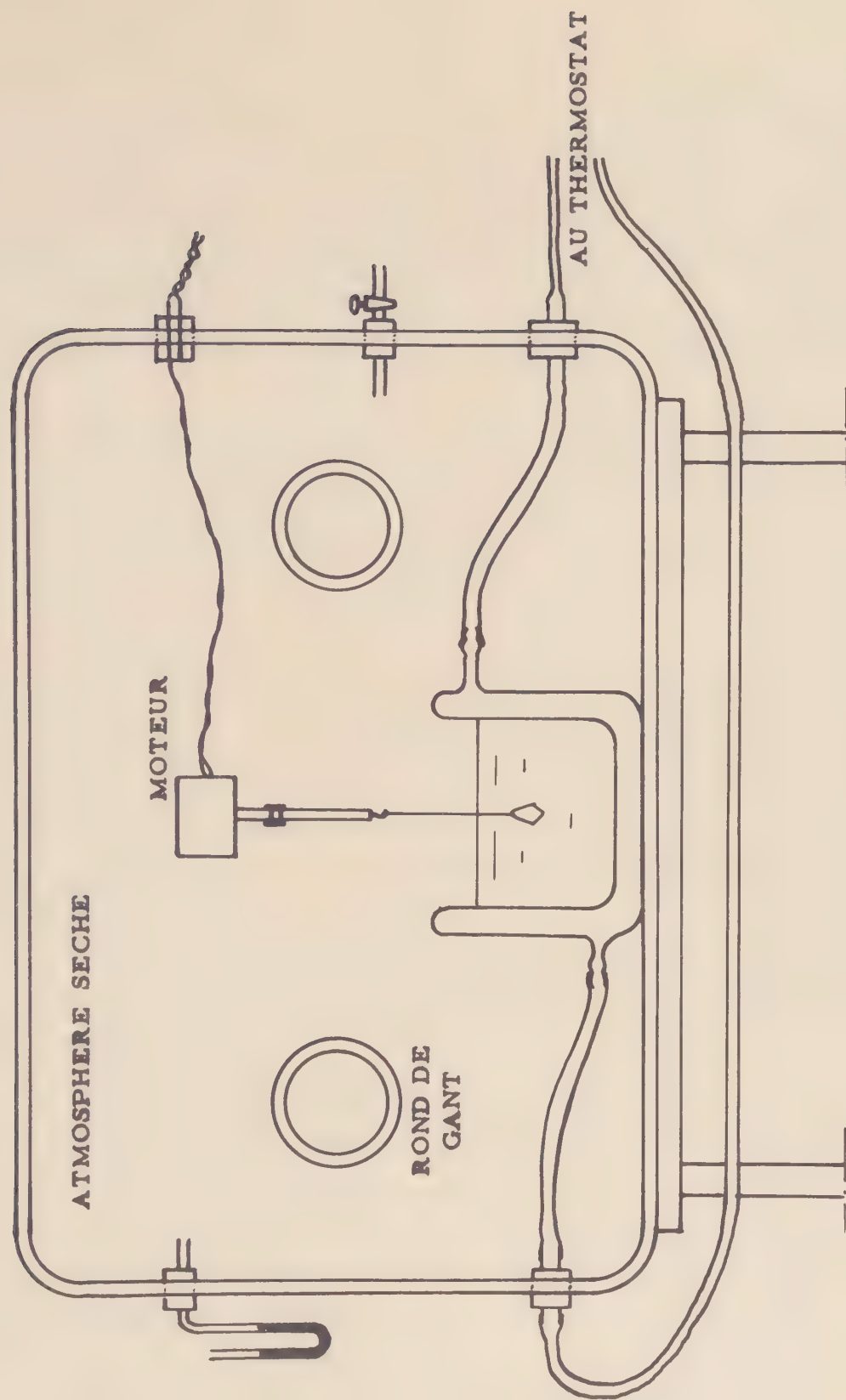


Figure . 1.

Le germe employé est fixé à l'aide d'un fil de platine très fin à l'axe d'un petit moteur tournant à la vitesse de 2 tours par minute. Le germe ainsi suspendu est plongé dans le bain de croissance (parathymol fondu ou solution saturée) dont la température est maintenue constante par une circulation de liquide, eau ou huile de silicone, provenant d'un thermostat.

La température du bain est différente suivant que l'on opère à partir de bain fondu ou de solution sursaturée.

- pour le bain fondu : $109^{\circ},5$
- pour la solution sursaturée : de 20 à 25°
selon les expériences.

Par la méthode du bain fondu nous avons obtenu des résultats beaucoup moins concluants qu'avec la solution sursaturée. En effet, une très petite variation de température bouleverse l'équilibre solide-liquide et perturbe la croissance qui, dans le bain fondu, a lieu à une très grande vitesse. Aussi les cristaux ainsi obtenus sont-ils souvent mal formés ou multiples.

Les solvants que nous avons utilisés pour effectuer nos solutions sursaturées sont le benzène, le chloroforme et l'alcool éthylique.

Le parathymol est très peu soluble à froid dans le benzène tandis que le chloroforme, et surtout l'alcool éthylique sont d'excellents solvants même à froid.

A partir des solutions benzéniques nous avons obtenu d'assez beaux cristaux de forme prismatique mais souvent groupés en faisceaux.

Les résultats les meilleurs sont ceux obtenus à partir de solutions sursaturées de parathymol dans l'alcool éthylique maintenues à la température constante de $22^{\circ},5$. Les cris-

taux ainsi formés, à partir d'aiguilles monocristallines, sont des prismes translucides surmontés à chaque extrémité de pyramides tétraogales. Ils poussent relativement lentement en gardant la longueur du germe primitif et croissent dans le sens transversal. Ainsi nous avons pu même faire pousser des cristaux présentant uniquement la double pyramide, à partir de germes octaédriques.

Il faut signaler une dernière précaution à prendre pour enrayer l'apparition de plans de clivage à l'intérieur des cristaux ainsi obtenus : éviter les changements brusques de température, en particulier à la fin de la croissance lorsqu'on sort les cristaux du bain de croissance.

3) Examen goniométrique des cristaux.

Les cristaux de parathymol présentent le prisme et les pyramides tétraogales ce qui permet, dès les premières observations, d'émettre l'hypothèse d'une symétrie quadratique.

Quelquefois nous voyons apparaître le prisme tétraogal de 2ème espèce (110) et un prisme dit tétraogal. Les mesures goniométriques, que nous avons effectuées, nous ont permis d'identifier cette dernière forme comme étant le prisme 1/2 (120).

La figure N°2 nous montre la projection stéréographique d'un tel cristal, l'axe quaternaire étant perpendiculaire au plan de projection. D'après cette étude nous sommes amenés à conclure soit à la classe $\frac{4}{m}$, soit à la classe 4.

C H A P I T R E II

PROPRIETES PHYSIQUES1°) Propriétés optiques.

L'étude optique en lumière convergente d'une lame mince de parathymol, taillée perpendiculairement à l'axe quaternaire nous a montré :

- d'une part que le parathymol présente les caractères d'un cristal uniaxe négatif

- d'autre part la présence de pouvoir rotatoire comme l'avaient déjà signalé TOUPRY et MATHIEU (4).

2°) Propriétés mécaniques.

Nous avons constaté que les cristaux de parathymol présentent une grande friabilité. De plus deux clivages faciles apparaissent parallèlement aux plans (100) et (010).

3°) Propriétés thermiques.

Nous avons déterminé le point de fusion du parathymol avec précision, nous avons obtenu comme valeur $111^{\circ},3$.

Le point d'ébullition a été déterminé précédemment par R. MICHELET (3), il donne comme résultat : 242° .

4°) Densité

La densité que nous avons mesurée par la méthode du flacon avec immersion dans un bain de mercure (l'eau ainsi que les liquides organiques présentant une incompatibilité avec le parathymol) est de $1,07 \pm 0,02$.

5°) Pyroélectricité.

Nous avons effectué le test de pyroélectricité : nous avons placé notre cristal pendant une heure dans une étuve chauffée à 70°, puis nous avons vaporisé sur celui-ci un mélange finement pulvérisé de minium et de soufre.

Ce test ayant été positif, nous avons exclu la possibilité de la classe $\frac{4}{m}$.

C H A P I T R E I I I

ETUDE DU CRISTAL AUX RAYONS X

Cette étude va nous permettre de déterminer les dimensions de la maille simple du cristal de parathymol, la classe de symétrie de celui-ci, ainsi que son groupe de symétrie.

1°) diagramme de poudre.

Nous avons déterminé les distances réticulaires, à partir d'une poudre fine obtenue en broyant un cristal de parathymol à l'abri de l'air humide, soit par la méthode de DEBYE-SCHERRER avec une chambre de 240 mm , soit par étude au diffractomètre à compteur à scintillation (type SIEMENS).

Le parathymol étant très sensible à l'humidité, en particulier lorsqu'il se trouve à l'état divisé, nous avons effectué nos clichés soit en plaçant notre poudre à l'intérieur de tubes capillaires en verre de LINDEMANN (méthode de DEBYE-SCHERRER), soit en étalant notre poudre sur de minces plaquettes de verre recouvertes de milar dans le cas de la diffractométrie.

Un exemple de diagramme enregistré au diffractomètre est donné par la figure N°3.

Nous avons retrouvé pour les distances réticulaires, d_{pqr} , les valeurs qu'avaient données les chimistes HOFER et PEEBLES (2) en 1955. Le tableau N°1 montre la concordance de nos résultats avec ceux trouvés par ces auteurs.

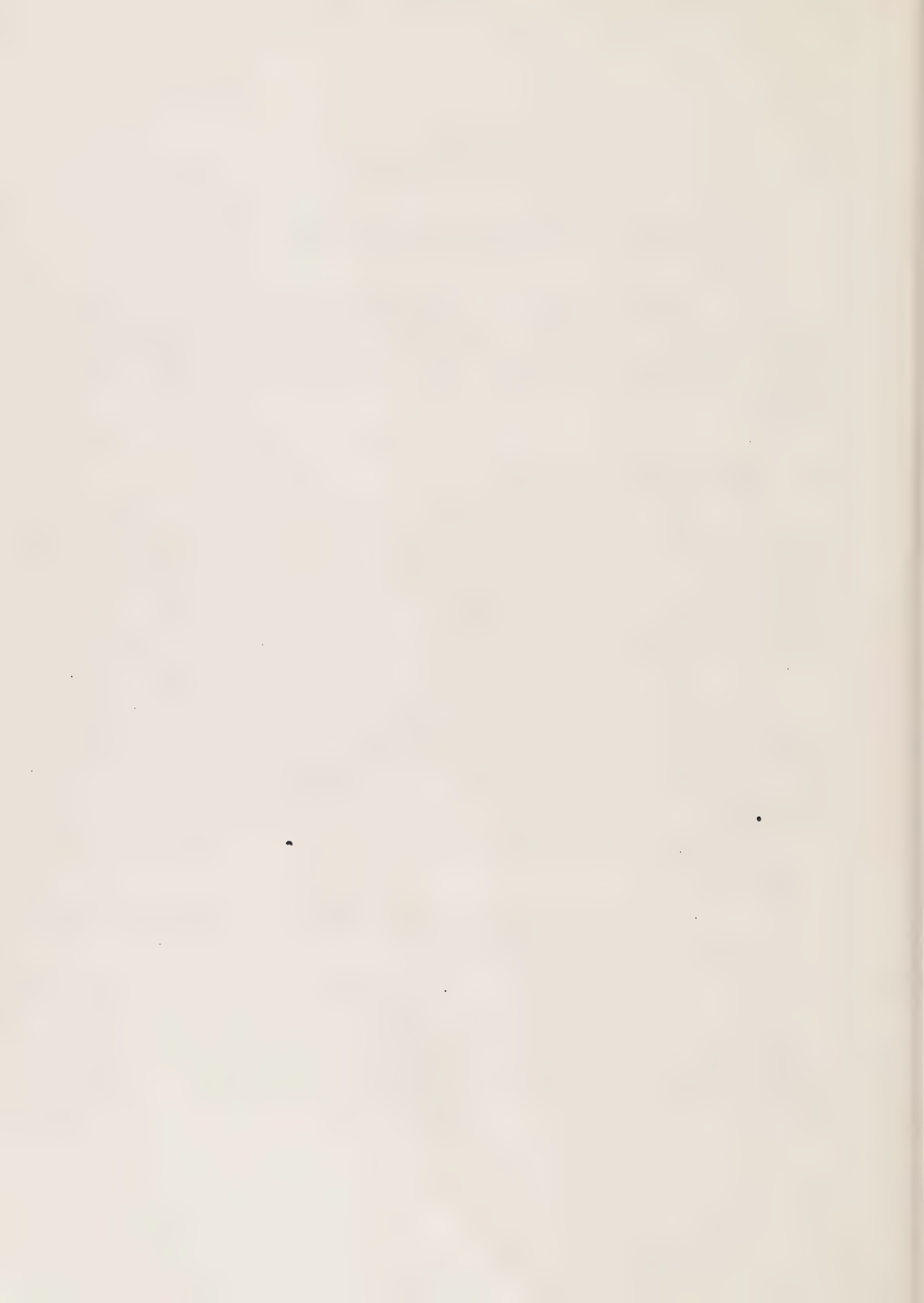
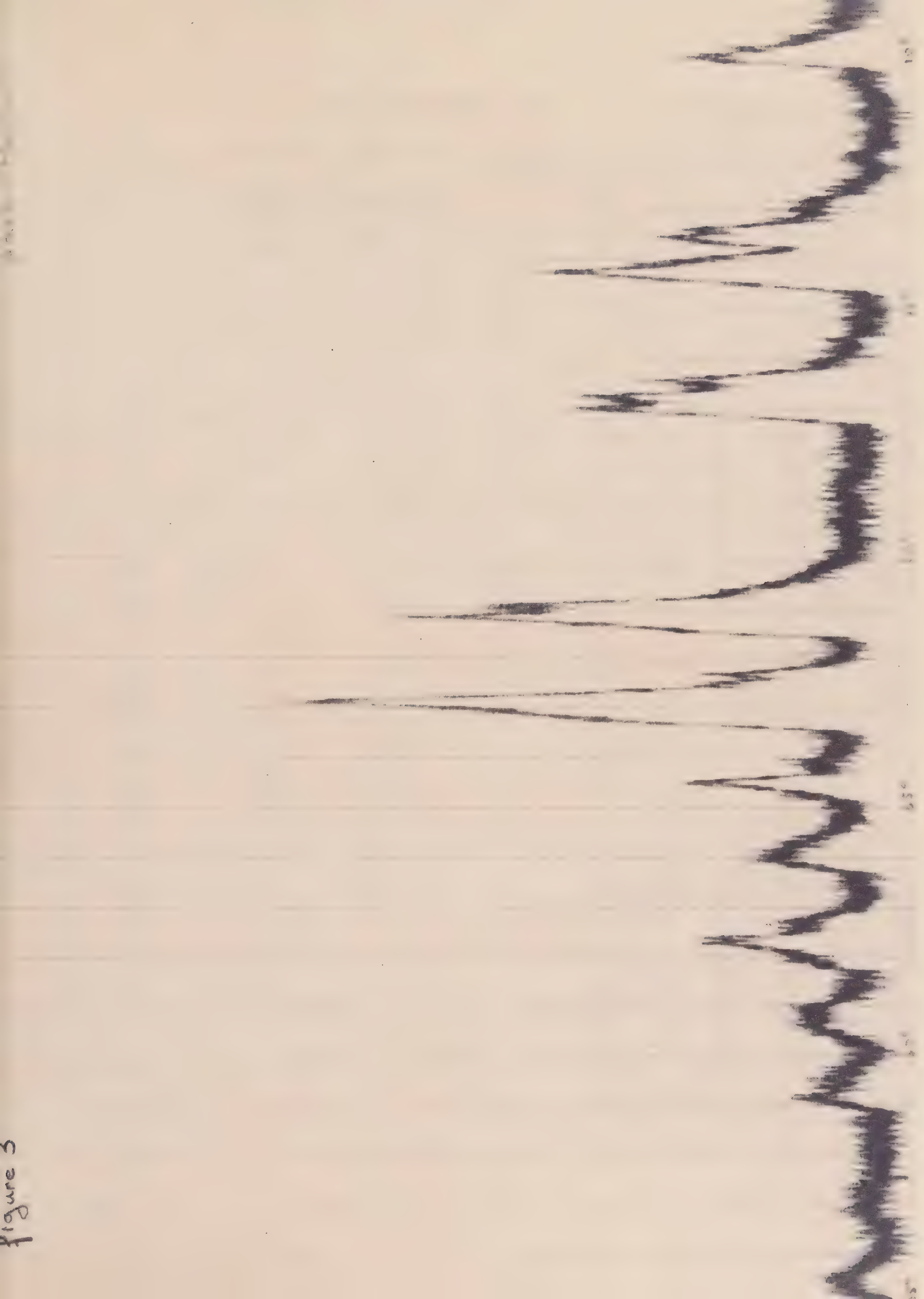


Figure 3



raie N°	d HOFFER et PEEBLES	d mesurée	intensité	θ	pqr
1	10,1	10,11	m	4°,37	100
2	7,2	7,21	m ⁻	6°,13	110
3	6,6	6,65	m ⁻	6°,65	101
4	5,5	5,59	m	7°,92	111
5	-	4,57	f	9°,70	210
6	4,38	4,39	m ⁺	10°,10	201
7	3,99	4,01	F	11°,08	211
8	3,76	3,78	f	11°,75	112
9	3,57	3,56	m	12°,50	220
10	-	3,36	f	13°,24	300
11	3,31	3,32	m ⁺	13°,40	221
12	-	3,19	f	13°,97	310 et 212
13	3,14	3,14	f	14°,17	301
14	2,98	2,99	f ⁺	14°,93	311
15	2,84	2,84	f ⁻	15°,70	320
16	2,65	2,65	f ⁻	16°,90	321
17	2,58	2,58	f ⁻	17°,33	312
18	2,47	2,50	f ⁻	17°,94	400
19	2,34	2,34	f ⁻	19°,17	411
20	2,28	2,29	f	19°,67	331
21	2,17	2,17	f	20°,75	402
22	2,12	2,14	f ⁻	21°,10	114
23	2,08	-	-	-	-
24	1,99	2,01	f ⁻	22°,50	500 et 430

La mesure des intensités à partir de ces diagrammes s'avère difficile étant donné, qu'au cours du temps, l'intensité des raies de diffraction varie, seule la position de celles-ci est constante.

Nous n'avons pu jusqu'à maintenant donner une explication valable de ce phénomène, mais l'étude en est poursuivie au laboratoire. Il nous semble toutefois que la vapeur d'eau de l'atmosphère joue un rôle important dans ce phénomène.

Nous avons indexé les distances réticulaires d_{pqr} que nous avons obtenues par la méthode de HULL et DAVEY perfectionnée par BUNN. Cette méthode est basée sur la formule générale des distances réticulaires pour le système quadratique

$$d_{pqr} = \frac{a}{\sqrt{p^2 + q^2 + \frac{a^2}{c^2} \cdot r^2}}$$

c'est-à-dire que pour une valeur donnée de $\frac{c}{a}$ les valeurs possibles de d sont proportionnelles à une suite de nombres discrets, d'où possibilité de déterminer les valeurs des indices pqr pour les différentes valeurs de d . Ces résultats sont inscrits dans le tableau 1.

Ultérieurement nous avons effectué une vérification précise par le calcul, à partir de la connaissance exacte de c et de a déterminés par les diagrammes de cristal tournant.

2°) diagrammes de LAUE

Le but du diagramme de LAUE est d'enregistrer sur un film les directions des rayons diffractés par un cristal immobile, ce qui permet de déterminer les directions des plans réticulaires. Par contre, comme on ne connaît pas la longueur d'onde des rayons diffractés, on ne peut pas déterminer les distances interréticulaires des plans.

Une chambre de LAUE se compose d'un collimateur définissant un fin pinceau de rayons X polychromatique tombant sur le petit cristal à étudier. Une plaque plane normale au faisceau enregistre les faisceaux diffractés à des angles 2θ inférieurs à 90° . Un autre dispositif (diagramme de LAUE en retour) permet d'enregistrer les rayons diffractés à grand angle, le film étant percé au centre pour laisser passer le collimateur.

Les clichés effectués parallèlement (fig.4) et perpendiculairement (fig.5) à l'axe d'allongement de nos cristaux, c'est-à-dire à l'axe d'ordre 4 confirment la symétrie quadratique. En effet nous constatons la présence de l'axe quaternaire, de plus nous voyons l'absence d'axes binaires et de plans de symétrie perpendiculaires à ceux-ci.

Ces résultats sont compatibles avec l'appartenance du parathymol à la classe 4.

Pour établir le réseau réciproque il faut enregistrer le plus grand nombre possible de réflexions, c'est-à-dire repérer tous les noeuds du réseau réciproque. Cette recherche effectuée à partir des diagrammes de diffraction X par un cristal unique comprend deux parties :

- Tout d'abord sur un plan purement géométrique, on établit la correspondance point par point entre les taches du cliché et les noeuds du réseau réciproque. Ce dépouillement du diagramme nous donne la détermination des constantes réticulaires et du groupe spatial.

- Ensuite sur un plan photométrique : l'intensité de chaque tache est mesurée et corrigée suivant la nature du cristal et le type d'appareillage utilisé.

Ainsi nous obtenons les valeurs des $|F_{pqr}|^2$ nécessaires pour la recherche de la structure.



Figure 4

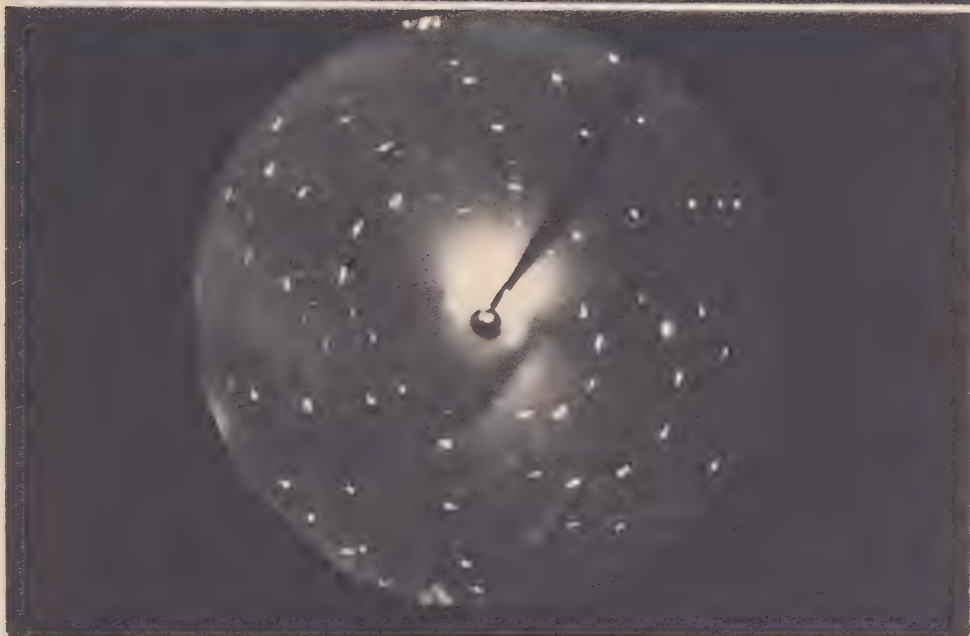


Figure 5



Figure 6

3) diagrammes de cristal tournant.

Dans le cas d'un diagramme de cristal tournant, un pinceau parallèle de rayons X monochromatiques est diffracté par le cristal tournant avec une vitesse uniforme autour d'un axe normal à la direction d'incidence; la figure de diffraction est reçue par un film cylindrique centré sur cet axe.

L'intérêt principal des clichés de cristal tournant réside dans le fait qu'ils permettent de déterminer la périodicité de translation suivant l'axe de rotation qui doit alors coïncider avec l'une des directions principales du cristal. Cette condition est réalisée lorsque les taches sont alignées selon des droites horizontales correspondant aux différentes strates du réseau réciproque.

Ainsi les clichés de cristal tournant réalisés sur le parathymol, dont un exemple est donné par la figure 6, nous ont permis de calculer les paramètres de la maille simple quadratique.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

$$\begin{aligned} |\vec{a}| &= |\vec{b}| = 10,11 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ |\vec{c}| &= 8,95 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

le volume de la maille est donc : $914,8 \text{ \AA}^3$

4) nombre de molécules par maille.

En considérant la formule $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ dont le poids moléculaire est 150, nous pouvons calculer le nombre de molécules par maille d'après la formule :

$$n = \frac{V \cdot d \cdot N}{M}$$

avec $V = 914,8 \text{ \AA}^3$

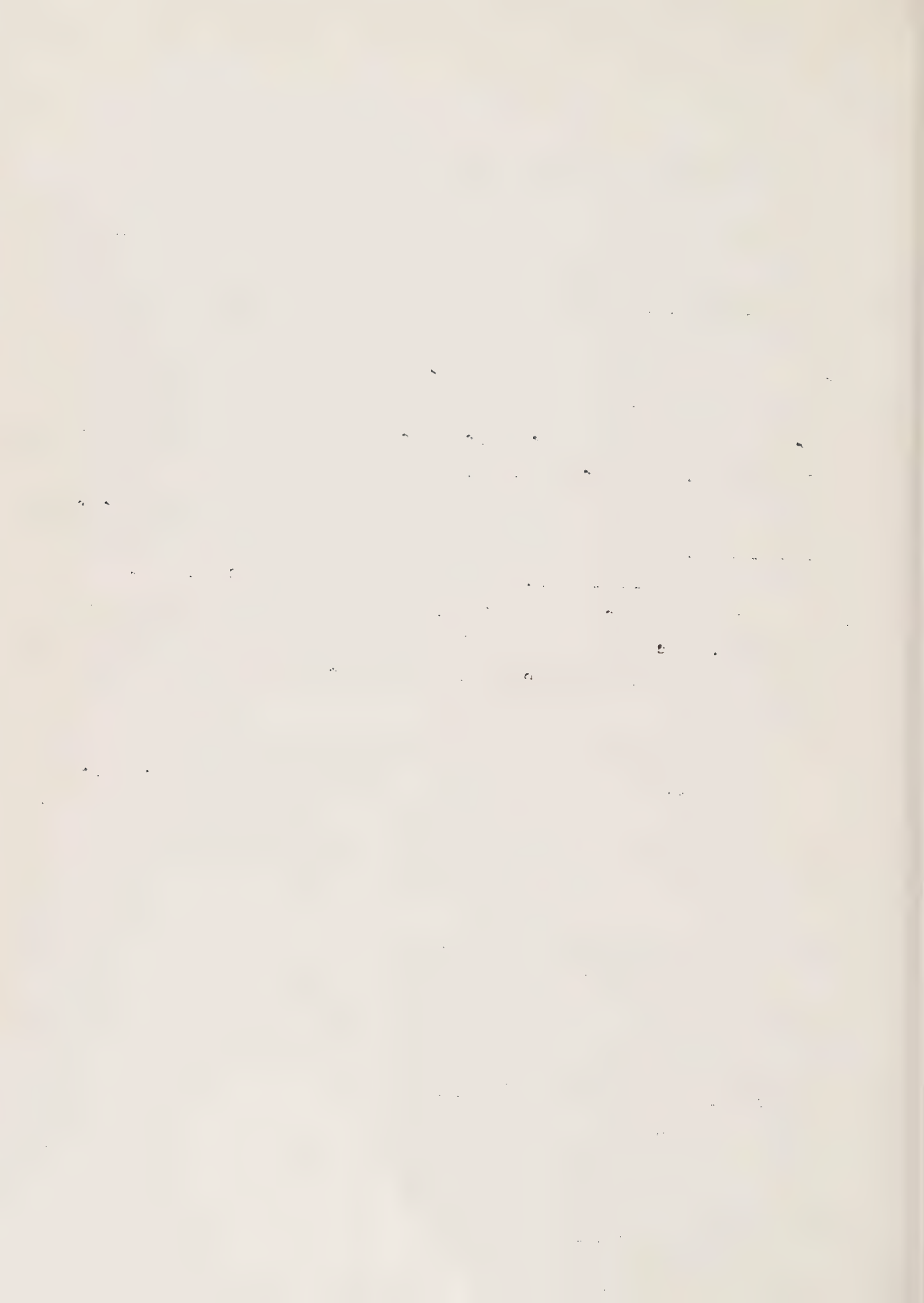
$N = 0,6023$

$d = 1,07$

$M = 150$

$n = 3,92$

d'où $n = 4$



La densité calculée correspondante serait $d = 1,089$ au lieu de $d_{\text{exp}} = 1,070$ mesurée.

5°) Détermination du groupe de symétrie.

Cette étude a été effectuée d'une part à l'aide d'une chambre de Weissenberg en utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre et d'autre part à partir de cliché de diffraction électronique.

A. - DIAGRAMME DE WEISSENBERG

Le principe de la chambre de Weissenberg est le suivant : c'est une chambre cylindrique à film mobile dont l'axe coïncide avec l'axe de rotation du cristal. On isole la strate à étudier au moyen d'un cache cylindrique concentrique et intérieur à la chambre, évidé suivant une fente circulaire dont la largeur et la distance par rapport au cristal sont réglables. La chambre peut se déplacer suivant son axe d'un mouvement de va et vient, ce mouvement est lié à celui du cristal qui, lui, est une oscillation dont l'amplitude peut être réglée à volonté. Enfin l'ensemble chambre-cristal peut être orienté autour d'un axe normal au plan défini par l'axe de rotation et le faisceau incident, et passant par le cristal.

Le réglage de la chambre de Weissenberg consiste :

1) à amener l'appareil à l'inclinaison choisie, c'est-à-dire que l'angle entre le faisceau incident et le plan normal à l'axe de la chambre ait une valeur μ (μ se calcule à partir de l'écart de la strate l étudiée avec la strate équatoriale dans un diagramme de cristal tournant).

2) à isoler le cône des rayons réfléchis correspondant à la strate l c'est-à-dire au plan du réseau réciproque d'ordonnée l .

Nous avons travaillé en position normale c'est-à-dire $\mu = 0$ pour la strate équatoriale et en position d'équinclinaison pour les strates d'ordre supérieur.

Par exemple, dans le cas où l'axe A_4 est parallèle à l'axe de rotation du cristal, nous avons trouvé :

$\mu_n = 5^\circ$	strate d'ordre 1
$\mu_n = 10^\circ$	" " 2
$\mu_n = 14^\circ,9$	" " 3
$\mu_n = 20^\circ,5$	" " 4

Ces valeurs ont été déterminées à partir de nos clichés de cristal tournant d'après les courbes indiquées par M.J. BUERGER (5).

Nous avons obtenu des clichés très nets lorsque l'axe quaternaire est perpendiculaire au faisceau de rayons X, c'est-à-dire pour les plans du réseau polaire $(pqo)^*$, $(pql)^*$...

Les clichés effectués en ayant l'axe quaternaire parallèle au faisceau sont moins nets mais cependant facilement interprétables.

Nous avons dépouillé nos clichés de Weissenberg à partir de deux procédés :

- 1°) méthode de la superposition des courbes de Weissenberg.
- 2°) méthode de Schneider.

Pour appliquer ces méthodes nous nous sommes inspirés de la thèse de Mme M. PERRIN dont les travaux ont été effectués dans ce laboratoire.

La méthode de superposition des courbes nous a permis :

1) d'indexer toutes les taches de nos clichés et de recalculer les distances réticulaires correspondantes, les résultats trouvés confirment ceux obtenus à partir des radiogrammes de poudre.

2) de mesurer l'angle entre les rangées $[100]$ et $[010]$ qui vaut 90° , résultat déjà obtenu précédemment.

3) de redéterminer, de façon approchée, les paramètres de la maille simple.

Donc nous pouvons confirmer la structure quadratique.

La méthode de SCHNEIDER permet de construire les différents plans du réseau réciproque et de déterminer les extinctions systématiques.

Nous trouvons comme résultats :

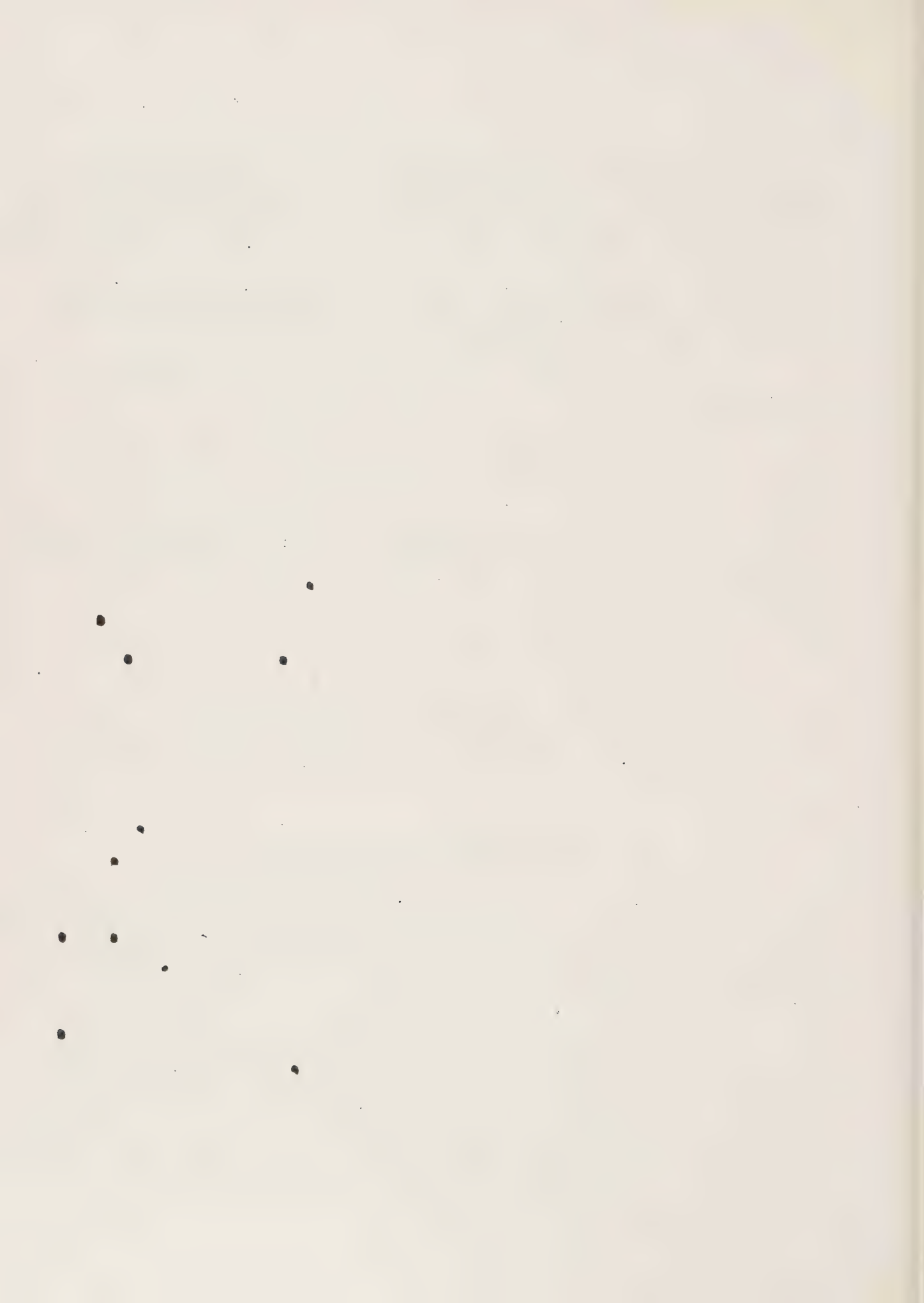
- pour pqr pas d'extinction
- pour oor observable seulement pour $r = 4n$

Le groupe de symétrie correspondant est donc $P 4_1$.

B.- DIFFRACTION ELECTRONIQUE

L'étude des composés organiques volatiles est possible au microscope électronique grâce à l'utilisation d'une technique de préparations en sandwich et par l'emploi d'une platine réfrigérée. (microscope JEM).

Les échantillons ont été réalisés en fondant un cristal de parathymol entre deux grilles couvertes de colloïdions ou de carbone. Nous avons obtenu des clichés corrects en travaillant à basse température et en diminuant l'intensité du faisceau électronique, en effet un faisceau trop intense produit la fusion des monocristaux.



Pour éliminer cette fusion possible, nous avons en-
fin déposé une couche mince de thymol sur une grille couverte
d'aluminium. Il faut que les deux couches soient assez minces,
alors nous obtenons des clichés assez stables. Nous supposons
que l'aluminium permet une évacuation plus grande de la chaleur.

Les clichés, que nous avons obtenu sont :

- soit des carrés correspondant au plan 001.
- soit des rectangles correspondant au plan 110.

Nous avons retrouvé les valeurs des paramètres et
l'absence de noeuds sur $[00Z]^*$ jusqu'au 4ème ordre nous per-
met de conclure au groupe $P 4_1$.

DETERMINATION DES FACTEURS DE STRUCTURE EXPERIMENTAUX1) Mesure des intensitésa) chambre de Weissenberg intégrante .

La mesure des intensités des taches de diffraction a été effectuée à partir de nos clichés de Weissenberg. Mais ceux-ci présentent un inconvénient important : en effet la chambre et le faisceau diffracté sont animés l'un par rapport à l'autre d'un mouvement complexe variant beaucoup avec la direction de reflexion. Ce mouvement a pour effet soit de condenser les taches du diagramme sur de très petites surfaces, soit de beaucoup les étaler.

Aussi avons-nous pallié à cet inconvénient en utilisant une chambre de Weissenberg munie d'un système intégrant de Wiebenga (6), qui permet d'"intégrer" les taches pendant leur enregistrement sur le film. Un réglage contrôlé de la chambre au cours de l'exposition décale, lors de chaque va et vient de celle-ci, les réflexions par rapport à l'emplacement où elles se formaient précédemment. Ce balayage, 12 degrés dans le sens axial et 12 degrés dans le sens vertical, s'effectue pour un cycle complet de 72 va-et-vient.

Ainsi ce mécanisme donne pour chaque tache un petit carré qui présente un plateau net d'intensité constante en son centre, évitant de réaliser l'intégration de l'intensité avec un photomètre intégrant, toujours très longue.

La figure N°7 indique les positions successives du spot sur le film. Le spot est tracé dans la position 1, 38 et 104. Dans les autres positions seulement son centre est indiqué. En chaque point du plateau hachuré l'intensité

intégrée totale de la réflexion est mesurée. En 64 le point P du spot est enregistré quand le spot est en position 38, le point Q quand le spot est en position 104,.... Les échelons a et b représentent les déplacements après chaque rotation et après chaque série de translation additionnelles.

Les déplacements totaux dans la direction de rotation et de translation doivent excéder les dimensions du spot pour faire des mesures correctes. Dans le cas d'un long cristal régulier en forme d'aiguilles, comme c'est le cas pour le parathymol, l'intégration est nécessaire seulement dans la direction de rotation et la translation additionnelle est faite égale à zéro. Nous avons choisi comme déplacement total dans la direction de translation 1,3 mm suffisant pour couvrir chaque spot.

Le temps d'exposition nécessaire pour donner un radiogramme de Weissenberg intégré est quelque peu plus long que celui nécessaire pour un radiogramme de Weissenberg ordinaire, ce temps est d'ailleurs fixé par le nombre minimum de translations de la chambre nécessaire à une intégration complète soit 7 heures 24 minutes dans notre étude.

Le cliché obtenu grâce à la chambre de Weissenberg intégrée pour le plan (pqo) nous permet de calculer les intensités expérimentales pour ce plan.

b) méthodes de mesure des intensités.

Il existe deux méthodes usuelles de mesure des intensités : la comparaison visuelle et la densitométrie à l'aide d'une cellule photoélectrique. Nous avons appliqué ces deux méthodes et comparé les résultats.

La comparaison visuelle a été effectuée à partir de la méthode des films superposés. Nous avons exposé 3 films superposés, les intensités faibles ont été mesurées sur le pre-

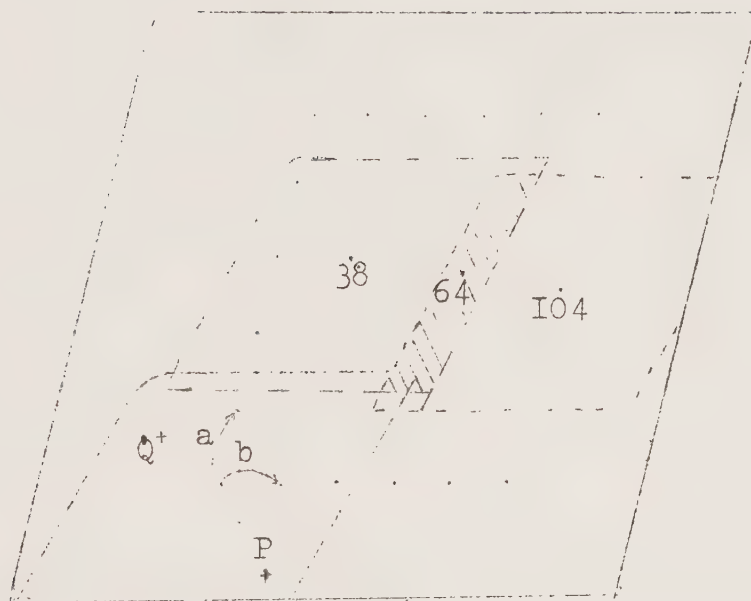


FIGURE 7

mier film, les plus fortes sur le dernier. Les taches qui ont pu être mesurées sur plusieurs clichés servent à mettre à une échelle commune les différents diagrammes. Les estimations sur chaque film ont été visuelles, ceci présente l'avantage de la simplicité et de la rapidité surtout dans le cas des diagrammes de Weissenberg.

Pour la méthode photoélectrique nous avons utilisé un densitomètre comportant une cellule à couche d'arrêt et un galvanomètre sensible relié à un enregistreur. Nous avons photométré toutes les taches visibles sur notre diagramme et également le fond de diffusion avoisinant chaque tache : la valeur à considérer est la différence d'exposition de la tache et de ce fond. Sur notre enregistreur nous avons obtenu des pics se détachant d'un fond continu, ces pics présentant un plateau maximum qui correspondait à l'intensité de la tache étudiée (7).

Finalement nous avons obtenu, en confrontant les deux méthodes, les résultats suivants indiqués dans le tableau N°2.

2) Facteurs affectant l'intensité.

a) formule de l'intensité relative

Les intensités relatives des taches sur un film de Weissenberg sont données par :

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} p \cdot A \cdot |F|^2 \bar{\Phi}(t)$$

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$ est le facteur de Lorentz-polarisation

p le facteur de multiplicité

A le facteur d'absorption

$|F|^2$ le carré du facteur de structure

$\bar{\Phi}(t)$ le facteur de température lié au mouvement des atomes.

t a b l e a u N°2

p q r	d	I exp.
110	7,15	100
220	3,56	99
100	10,11	93
010	10,11	93
210	4,52	83
320	2,80	76
400	2,53	74
040	2,53	74
440	1,76	70
410	2,75	69
510	1,98	68
500	2,02	62
050	2,02	62
540	1,58	59
600	1,65	54
060	1,65	54
300	3,37	42
030	3,37	42
430	2,02	40
160	1,66	39
200	5,05	35
020	5,05	35
350	1,73	35
530	1,73	32
590	0,98	32
310	3,20	30
260	1,60	30
480	1,13	30
910	1,12	30
450	1,58	28
330	2,38	28
660	1,19	28
810	1,25	28
710	1,43	26
610	1,66	25
560	1,29	22
630	1,51	22
280	1,23	15
180	1,25	15
670	1,09	10

b) facteurs géométriques affectant l'intensité.

Tout d'abord le facteur de multiplicité. Pour la méthode de Weissenberg, ce facteur p est égal à 1, en effet seulement un plan du cristal se réfléchit en une position particulière sur le film photographique.

Ensuite intervient le facteur de Lorentz-polarisation, dans le cas des intensités d'un cliché de Weissenberg il vaut comme nous l'avons indiqué ci-dessus :

$$L P = \frac{1 + \cos^2 2 \theta}{\sin 2 \theta}$$

Cette correction est relative à tous les noeuds du réseau réciproque, mais il est apparu nécessaire de la compléter par une seconde correction relative à un facteur R dit de rotation, spécifique de la hauteur de la strate étudiée (8). Dans le cas de la strate équatoriale ce facteur vaut 1.

Le facteur de Lorentz-polarisation pour chaque tache de diffraction a été calculé d'après les courbes

$$\frac{1 + \cos^2 2 \theta}{\sin 2 \theta} = f(\sin \theta) \text{ données dans les tables internationales (9).}$$

c) facteurs physiques affectant l'intensité

En premier lieu il faut considérer les corrections d'absorption, celles-ci sont en général très complexes mais ici on se trouve dans des conditions qui permettent la simplification du problème. Un échantillon de petite dimension et de densité faible ne nécessite pas absolument une correction d'absorption. Le parathymol que nous étudions répond à ces conditions et nous avons négligé les phénomènes d'absorption.

Maintenant il nous faut envisager le facteur de température dont la détermination dans le cas général s'avère assez complexe.

D'après la théorie de DEBYE-WALLER (10) nous avons:

$$T_F = O_F e^{- (B \sin^2 \theta) / \lambda^2}$$

et

$$|T_F|^2 = |O_F|^2 e^{- (2B \sin^2 \theta) / \lambda^2}$$

ou

O_F est le facteur de structure à $0^\circ K$

T_F est le facteur de structure à la température de l'expérience.

B est appelé le coefficient de température, sa valeur est donnée par $B = 8\pi^2 \overline{u_\perp^2}$ où $\overline{u_\perp^2}$ est le carré moyen du déplacement normal par rapport au plan de réflexion des atomes de leur position moyenne.

si on utilise les logarithmes dans la formule précédente on obtient :

$$\log \left(\frac{T_F}{O_F} \right) = - B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

de la forme $y = k x$

$$\text{avec } y = \log \left(\frac{T_F}{O_F} \right), \quad x = \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$k = - B$$

mais pour calculer B par cette méthode il faut connaître la structure du corps étudié.

WILSON puis HARKER (10) ont déterminé une méthode graphique permettant de calculer B sans faire appel à la structure. La théorie de cette méthode est la suivante : la valeur générale du facteur de structure est :

$$F = \sum_j f_j \cdot e^{i 2\pi (px_j + qy_j + rz_j)}$$

Le carré de la valeur absolue de F est trouvé en multipliant celui-ci par son complexe conjugué

$$|F|^2 = \left[\sum_i f_i e^{i2\pi (px_i + qy_i + rz_i)} \right] \left[\sum_j f_j e^{-i2\pi (px_j + qy_j + rz_j)} \right]$$

$$|F|^2 = \sum_i \sum_j f_i f_j e^{i2\pi (p(x_i - x_j) + q(y_i - y_j) + r(z_i - z_j))}$$

ceci peut être séparé en deux parties : pour $i = j$ et pour $i \neq j$
d'où

$$|F|^2 = \sum_j f_j^2 + \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} f_i f_j e^{i2\pi [p(x_i - x_j) + q(y_i - y_j) + r(z_i - z_j)]}$$

la sommation est faite pour tous les pqr le dernier terme tend vers zéro puisqu'il contient autant de termes positifs que de termes négatifs de sorte que

$$|F|^2 = \sum_j f_j^2$$

Maintenant considérons $|F_{\text{obs}}|^2$ et la valeur absolue de $|F|^2$.

$$|F_{\text{obs}}|^2 = K |F|^2$$

$$\overline{|F_{\text{obs}}|^2} = K \overline{|F|^2}$$

mais $\overline{|F|^2} = \sum_j f_j^2$

d'où

$$\overline{|F_{\text{obs}}|^2} = K \sum_j f_j^2$$

$$K = \frac{\overline{|F_{\text{obs}}|^2}}{\sum_j f_j^2}$$

f_j représente le vrai facteur de structure pour les conditions d'observation. Si la correction de température de DEBYE-WALLER est effectuée

$$f_j^2 = f_j^2 e^{- (2B \sin^2 \theta) / \lambda}$$

on peut écrire :

$$K = \frac{|F_{obs}|^2}{\sum_j o_{fj}^2 e^{-(2B \sin^2 \theta)/\lambda^2}}$$

nous en déduisons

$$\frac{|F_{obs}|^2}{\sum_j o_{fj}^2} = K e^{-(2B \sin^2 \theta)/\lambda^2}$$

ceci est fonction de $\sin^2 \theta$

si $\theta \rightarrow 0$

$$\frac{|F_{obs}|^2}{\sum_j o_{fj}^2} \rightarrow K$$

ainsi nous pouvons déterminer k puis B, le coefficient de température

$$\log \frac{|F_{obs}|^2}{\sum_j o_{fj}^2} = \log K - 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

nous allons calculer cette expression en fonction de $\sin^2 \theta$.

Pour effectuer ceci, nous avons divisé le réseau réciproque en un nombre limité de zones d'égale $\sin^2 \theta$.

Nous avons construit le réseau réciproque en indiquant tous les $|F_{obs}|^2$.

Nous avons calculé pour chaque zone, en tenant compte des réflexions éteintes comme existant mais ayant une intensité nulle, la moyenne des intensités observées c'est-à-dire $|F_{obs}|^2$.

Comme nous avons utilisé qu'une fraction du réseau réciproque, étant donné la symétrie quadratique, il ne faut pas oublier de compter les points bordants comme ayant une valeur moitié. Il faut mettre $|F_{000}|^2$.

Puis nous avons déterminé pour chaque zone $\sum_j |f_j|^2$.

$\sum_j |f_j|^2$ se détermine à partir des facteurs de diffusion atomique des différents atomes constituant la molécule à étudier, soit le parathymol $C_{10} H_{14} O$.

D'où :

$$\sum_j |f_j|^2 = 10 \times (f_{ij}^2)_C + 14 \times (f_{ij}^2)_H + (f_{ij}^2)_O$$

les f_{ij}^2 ont été calculés à partir des graphiques donnant les facteurs de diffusion des différents atomes en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (11).

$\frac{|F_{obs}|^2}{\sum_j |f_j|^2}$ Nous avons ainsi calculé le rapport pour chaque zone et déterminé approximativement la valeur de B, à partir de la courbe:

$$\log \frac{|F_{obs}|^2}{\sum_j |f_j|^2} \quad \text{en fonction de } \sin^2 \theta .$$

La valeur de B est de 1,5, mais cette détermination n'est pas très précise, ceci est dû au fait que d'une part dans l'espace réciproque nous n'avons pas une répartition statistique des taches de diffraction et d'autre part que la limitation de cet espace réciproque ne permet pas une sommation précise.

Le coefficient de température étant calculé, nous pouvons déterminer les facteurs de structure corrigés de l'effet de température d'après la formule précédemment citée

$$T_F = o_F e^{-(B \sin^2 \theta / \lambda^2)}$$

Les tables internationales (12) indiquent la variation du terme $e^{-(B \sin^2 \theta / \lambda^2)}$ en fonction de $\sin \theta$ pour une valeur donnée de B.

D'où le tableau final N°4.

p q r	$\sin \theta$	$e - B \sin^2 \theta$	T_F pqr	$^{\circ}F$ pqr
110	0,070	0,99	3,31	3,34
220	0,140	0,97	4,80	4,95
100	0,049	0,99	2,64	2,69
210	0,110	0,98	3,84	3,92
320	0,178	0,95	4,83	5,00
040, 400	0,198	0,94	5,08	5,40
440	0,274	0,89	6,32	7,10
410	0,204	0,94	5,00	5,32
510	0,252	0,91	5,72	6,28
050, 500	0,247	0,91	5,39	5,92
030, 300	0,148	0,97	3,22	3,32
430	0,247	0,91	4,33	4,76
020, 200	0,099	0,985	2,34	2,38
530	0,283	0,88	4,32	4,91
310	0,156	0,96	2,81	2,93
330	0,209	0,94	3,25	3,46
560	0,386	0,80	4,40	5,50
540	0,316	0,86	6,28	7,30
060, 600	0,296	0,87	5,73	6,59
160	0,301	0,87	4,92	5,65
350	0,296	0,87	4,61	5,30
260	0,312	0,86	4,44	5,16
450	0,316	0,86	4,33	5,03
710	0,349	0,83	4,48	5,40
610	0,301	0,87	3,94	4,53
630	0,333	0,85	3,98	4,68
280	0,407	0,78	3,75	4,81
180	0,398	0,78	3,70	4,68
480	0,442	0,75	5,46	7,28
910	0,447	0,74	5,47	7,39
810	0,398	0,79	5,06	6,40
670	0,455	0,73	3,16	4,33
590	0,508	0,67	5,44	8,12
660	0,419	0,77	5,19	6,74

C H A P I T R E V

QUELQUES DONNEES SUR LA STRUCTURE.

Nous connaissons maintenant les valeurs F_{pqr}^2 mais nous nous trouvons en possession d'un ensemble fort incomplet de renseignements pour résoudre la structure du parathymol. La détermination de celle-ci nécessite celle de F_{pqr} dont nous connaissons le module mais dont nous ignorons la phase. De plus les valeurs F_{pqr}^2 sont entachées d'erreurs dues à leur mesure et à leur correction insuffisantes. Donc, pour augmenter les chances de résolution, il faut faire appel à toutes les connaissances que l'on peut obtenir, par ailleurs, sur la structure.

Ainsi on utilise :

- le groupe spatial,
- le fait que la densité électronique est positive,
- le fait que la structure se compose d'atomes connus en nombre, en nature et en forme,
- la connaissance de certaines longueurs de liaisons, angles de valences,
- la connaissance de certaines positions atomiques, de la morphologie du cristal.

I. - PROBLEME DE LA PHASE DANS LA DETERMINATION DE LA STRUCTURE.

A.- Introduction

La connaissance du module et de la phase de F_{pqr} permet la détermination de la densité électronique (xyz) en chaque point du cristal qui précise la position des atomes dans celui-ci. En effet nous pouvons écrire l'équation :

$$\rho(xyz) = \sum_p \sum_q \sum_r \quad F_{pqr} \exp - 2i\pi \left(\frac{px}{a} + \frac{qy}{b} + \frac{rz}{c} \right)$$

sous la forme :

$$\rho(xyz) = \sum_p \sum_q \sum_r \quad |F_{pqr}| \cos \left(2\pi \left(\frac{px}{a} + \frac{qy}{b} + \frac{rz}{c} \right) - \alpha_{pqr} \right)$$

α_{pqr} étant la phase de F_{pqr} , non déterminée directement par les données expérimentales.

Un cas particulier est celui du cristal centrosymétrique qui contient un atome en $\bar{x}_j \bar{y}_j \bar{z}_j$ pour chaque atome en $x_j y_j z_j$. Donc il existe seulement deux valeurs possibles pour α_{pqr} : 0 et 180° qui correspondent aux valeurs + et - dans l'équation :

$$\rho(xyz) = \sum_p \sum_q \sum_r \quad \pm |F_{pqr}| \cos 2\pi \left(\frac{px_j}{a} + \frac{qy_j}{b} + \frac{rz_j}{c} \right)$$

Ainsi dans ce cas-là le problème de la phase se trouve simplifié puisque celle-ci a pour valeur absolue 1, il n'y a donc qu'à déterminer son signe.

Dans le cas d'un cristal non centrosymétrique le problème s'avère très difficile puisque la phase peut prendre toute valeur numérique comprise entre 0 et ± 1 .

Voici quelques méthodes permettant de déterminer la valeur de la phase :

B.- La méthode d'essai-erreur.

C'est une méthode d'approximations. On se donne une hypothèse pour l'arrangement des atomes dans la maille, on calcule les facteurs de structure F_{calc} correspondants, et on les compare avec les valeurs F_{obs} données par l'expérience. S'il apparaît des similitudes il se peut que l'hypothèse présente une certaine validité. On affecte alors les F_{obs} des phases obtenues pour les F_{calc} et au moyen de ces données, on développe la série de Fourier suivante :

$$\rho(xyz) = \sum_p \sum_q \sum_r |F_{pqr}|_{\text{obs}} \cos \left[2\pi \left(\frac{px}{a} + \frac{qy}{b} + \frac{rz}{c} \right) - \alpha_{pqr}(\text{calc}) \right]$$

Dans la mesure où l'hypothèse est exacte les détails apparaissent généralement un peu déplacés sur la représentation de cette série. Alors en tenant compte de ces indications on bâtit une seconde hypothèse et ainsi de suite jusqu'à ce que les phases et les coordonnées des atomes cessent de varier. F_{obs} et F_{calc} ont alors des valeurs proches et la structure est généralement correcte. Mais rarement on obtient un bon résultat. En effet, pour espérer un résultat valable de la méthode d'essai-erreur, il faut posséder au préalable des renseignements sur l'arrangement des atomes dans la maille.

C.- Utilisation des atomes lourds.

L'utilisation des atomes lourds (13) a été fructueuse dans l'étude des cristaux organiques. En effet la présence d'un atome tel celui d'un halogène ou d'un métal de poids atomique

bien supérieur à celui du carbone, de l'hydrogène ou de l'oxygène permet de distinguer ce premier dans l'ensemble des atomes constituant le cristal. La contribution de l'atome lourd à la valeur de F_{pqr} est généralement plus importante que celle de tous les autres atomes réunis. On peut donc négliger la contribution des atomes légers pour le calcul de la phase des F_{pqr} qui s'effectue par la méthode d'essai-erreur. On effectue alors une première sommation de Fourier en ne tenant compte que des atomes lourds, puis une seconde en considérant tous les atomes de la maille et la position des atomes légers se détermine par comparaison.

Une méthode dérivée de la méthode de l'atome lourd est l'emploi des "paires isomorphes" dans laquelle on compare deux cristaux ayant même groupe d'espace, des dimensions analogues de maille et des positions voisines des atomes dans chaque cristal. La seule différence permise est que les atomes n'aient pas le même numéro atomique dans les deux cristaux. Par exemple on peut comparer deux dérivés halogénés d'un corps organique ou deux sels métalliques de ce corps. Dans cette méthode il est préférable que les numéros atomiques des atomes assurant la substitution isomorphe soient les plus différents possibles.

D. - Méthode de Patterson.

La méthode de Patterson est une méthode très intéressante puisqu'elle exclut les phases des facteurs de structure pour tenter de résoudre la structure.

En effet au lieu d'utiliser le procédé habituel de détermination de la densité électronique $\rho(x,y,z)$ on résout la fonction $P(u,v,w)$ appelée fonction de Patterson, définie par :

$P(u,v,w) = \iiint_{xyz} \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz$
 x, y, z étant les coordonnées d'un atome de densité électronique $\rho(x,y,z)$, chaque fois que $x+u, y+v, z+w$ sont les coordonnées d'un autre atome de densité électronique $\rho(x+u, y+v, z+w)$, $P(u,v,w)$ présente un maximum, u, v, w mesurant le vecteur séparant les deux atomes.

On peut montrer que si F_{pqr} est la transformée de $\rho(xyz)$, la transformée de $P(u,v,w)$ est $F_{pqr} \cdot F_{\bar{p}\bar{q}\bar{r}}$ d'où

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V^2} \sum_p \sum_q \sum_r F_{pqr} F_{\bar{p}\bar{q}\bar{r}} e^{2i\pi(pu + qv + rw)}$$

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V^2} \sum_p \sum_q \sum_r F_{pqr}^2 e^{2i\pi(pu + qv + rw)} \quad (1)$$

$P(u,v,w)$ ne fait intervenir qu'une grandeur expérimentale $|F|^2$

$$|F_{pqr}|^2 = F_{pqr} F_{\bar{p}\bar{q}\bar{r}} = \sum_i \sum_j f_i f_j e^{2i\pi[p(x_i - x_j) + q(y_i - y_j) + r(z_i - z_j)]}$$

De même que F_{pqr} représente la transformée de Fourier (ou amplitude diffusante) pour une structure dans laquelle les atomes de facteurs de diffusion f_j sont localisés en x_j, y_j, z_j , le coefficient $|F_{pqr}|^2$ représente une structure dans laquelle des atomes de facteurs de diffusion f_i, f_j sont localisés en $(x_i - x_j)$. Donc $P(u,v,w)$ contient une figure identique (emplacement des maxima) à la structure cherchée mais c'est la somme des figures analogues par rapport à chacun des atomes et la superposition de ces images rend difficile leur reconnaissance par simple examen de $P(u,v,w)$.

Ainsi dans la représentation construite à partir de la fonction de Patterson on trouve des atomes vrais mais aussi de pseudo-atomes n'existant pas réellement. Si la fonction de

Patterson présente $n(n-1)+1$ atome à l'origine, le cristal réel contient n atomes. Ce sont alors d'autres considérations qui permettent de distinguer les atomes vrais des pseudo-atomes.

On peut réaliser des cartes de Patterson théoriques à partir de structures connues mais aussi des cartes expérimentales à partir des valeurs expérimentales $|F_{pqr}|^2$. Ces Patterson expérimentaux obtenus à partir de l'équation (1) sont souvent utilisés pour la détermination des structures. Le vrai problème de résolution d'une structure à partir d'une carte de Patterson consiste en la reconnaissance dans celle-ci d'une configuration répétée de maxima qui pourraient de façon convenable représenter une molécule ou un groupe complexe coordonné ou une configuration qui est chimiquement raisonnable.

Remarquons que les cartes de Patterson sont toujours centrosymétriques et l'équation (1) devient :

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V^2} \sum_p \sum_q \sum_r |F_{pqr}|^2 \cos 2\pi(pu + qv + rw)$$

II.- APPLICATION DE CES METHODES A L'ETUDE DU PARATHYMOL.

Nous avons déterminé au cours de ce travail que le parathymol appartient au groupe d'espace $P 4_1$, donc c'est un cristal non centrosymétrique, ce qui, comme nous l'avons vu précédemment, complique le problème de la détermination des phases des facteurs de structure, celles-ci pouvant prendre toute valeur comprise entre 0 et 1.

Le parathymol étant un composé organique, donc constitué d'atomes légers, nous avons tout d'abord pensé appliquer la méthode de l'atome lourd pour déterminer les phases et par là même la structure. Pour ce faire nous avons fabriqué deux sels de parathymol : le sel de Sodium et celui de Potassium, malheureusement ces deux corps cristallisent très difficilement, de plus leur étude aux rayons X (radiogramme de poudre) a montré qu'ils présentaient des réseaux cristallins tout à fait différents de celui du parathymol, donc toute comparaison était impossible.

Nous avons alors appliqué la méthode de Patterson. En effet nous connaissons les valeurs des carrés des facteurs de structure expérimentaux; nous avons donc effectué une projection de Patterson du type :

$$A(u,v) = \frac{1}{V^2} \sum_p \sum_q |F_{pq0}|^2 e^{2i\pi(pu + qv)}$$

Pour réaliser cette projection nous avons utilisé le "photosommateur harmonique" de G. Von ELLER (14). C'est un appareil de calcul par sommation directe par analogie optique. Il donne une représentation de séries de Fourier, de Patterson.... bidimensionnelles, simultanément pour tous les points du plan.

Le principe de cet appareil est le suivant :

Soit à étudier la série de Fourier :

$$(xy) = \frac{1}{V} \sum_p \sum_q |F_{pq0}| \left[\cos 2\pi(px + qy) - \alpha_{pq0} \right]$$

on concrétise $\left[\cos 2\pi(px + qy) - \alpha_{pq0} \right]$ par une projection lumineuse et F_{pq0} par la durée d'exposition de cette projection sur une feuille de papier photographique. Pour tous les points de la maille la contribution d'un facteur F_{pq0} à la structure peut se représenter par une figure formée de cannelures sinusoïdales, parallèles, plus ou moins serrées et inclinées suivant les valeurs de p et q , plus ou moins décalées par rapport à l'origine suivant la valeur de la phase α_{pq0} , plus ou moins intenses suivant F_{pq0} .

L'analogie optique de la fonction à étudier est obtenue par la répétition de l'opération sur la même feuille de papier photographique pour les contributions de tous les F_{pq0} . On peut considérer que $px + qy$ est le produit scalaire de deux vecteurs :

$$\vec{r} = xa + yb \quad \text{et} \quad \vec{s} = pa^* + qb^*$$

on écrit alors

$$f(r) = \sum_s |F_s| \cos (2\pi \vec{r} \cdot \vec{s} - \alpha_s)$$

on constate que $|\vec{s}|$ est proportionnel à la fréquence des cannelures de l'image élémentaire et que $\arg s$ correspond directement à leur orientation.

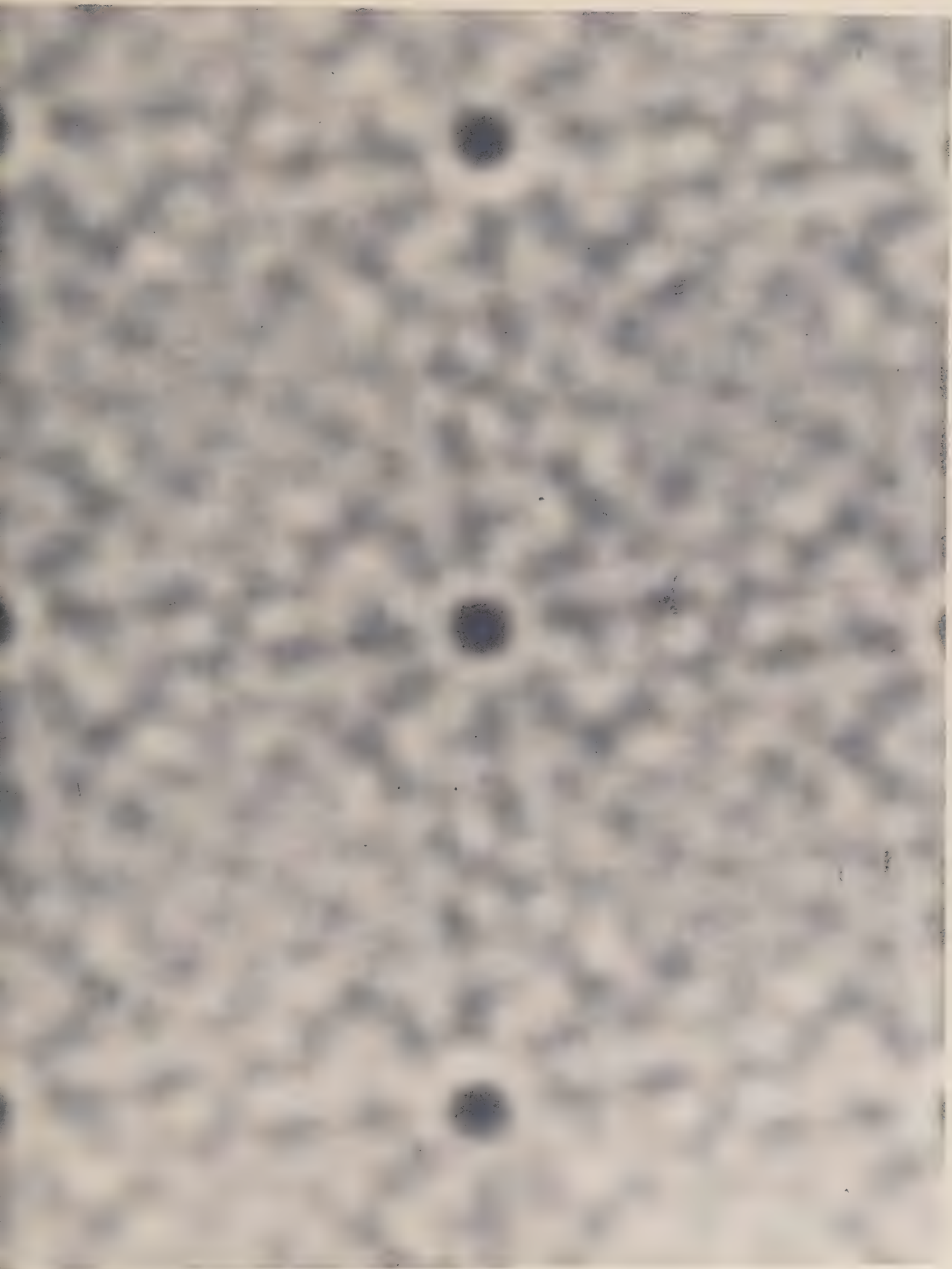
On utilise la propagation rectiligne de la lumière et on projette sur la feuille de papier photographique orientée suivant $\arg s$, l'ombre cannelée d'un réseau à motif

cosinusoidal : le nombre $|\vec{s}|$ de cannelures par unité de longueur est alors proportionnel à la distance du réseau à la source lumineuse. Il faut donc agir sur cette distance et sur l'orientation de la plaque photographique pour rendre possible la matérialisation optique de toutes les fonctions $\cos 2\pi \vec{r} \cdot \vec{s}$. L'adjonction à ces mouvements d'une translation du réseau dans son propre plan permet l'introduction des phases ϕ_s . La durée d'exposition est proportionnelle à la valeur $|F_s|$.

La projection de Patterson que nous avons effectuée est une projection sur le plan perpendiculaire à l'axe quaternaire, elle a été réalisée à partir de nos données expérimentales, c'est-à-dire à partir des valeurs des carrés des facteurs de structure. Nous avons utilisé les valeurs non consignées de l'effet de température dans ce premier temps d'ébauche de la structure.

Nous avons présenté ci-après (fig. N°8) à partir de laquelle nous avons effectué une hypothèse de structure du parathymol en supposant que les groupements hydroxyles sont superposés le long de l'axe hélicoïdal 4_1 et ainsi forment pour le plan (pqo) une sorte d'atome lourd par rapport aux carbones du cycle. Nous avons placé le cycle benzénique pratiquement parallèlement au plan de projection, son axe faisant un angle d'environ 60° avec l'axe des x .

Nous avons alors appliqué la méthode d'essai-erreur en utilisant le photosommateur harmonique. Ainsi nous avons mis sur le plateau du photosommateur un dessin du réseau réciproque qui a servi alternativement à l'enregistrement des photosommes et à la photométrie. Sur une feuille de papier noir nous avons effectué un modèle de structure en perforant les emplacements atomiques présumés de trous de surface proportionnelle à la densité électronique de l'atome considéré,



. Figure . 8 .

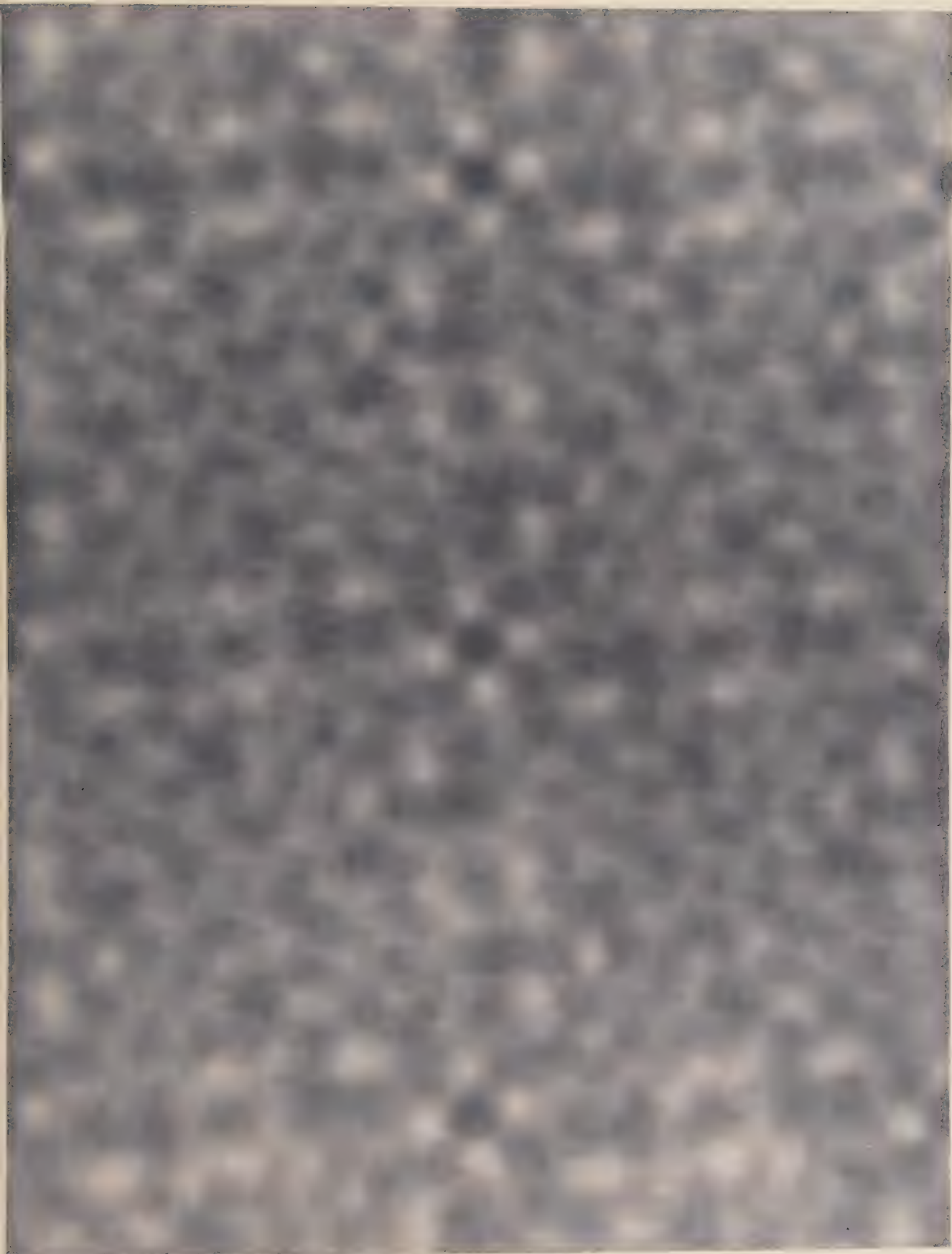


Figure 9

et nous avons déterminé photométriquement les signes des facteurs de structure. En effet dans le cas de la projection de Fourier selon le plan perpendiculaire à l'axe 4_1 seul le signe de la phase compte puisque la valeur absolue de celle-ci est toujours égale à 1. Puis, à partir de ces signes ainsi déterminés et des valeurs absolues des facteurs de structure expérimentaux, nous avons effectué une photosomme de Fourier dans laquelle les détails nous sont apparus un peu déplacés par rapport au modèle. En tenant compte de ces variations nous avons bâti une seconde hypothèse et ainsi de suite jusqu'à ce que notre modèle coïncide avec le photosomme.

Le résultat final que nous avons obtenu (figure 9) représente la densité électronique dans le plan xy. Nous voyons apparaître les molécules de parathymol, en particulier les cycles benzéniques (aux niveaux 0, 1/4, 1/2 et 3/4) dont les plans sont légèrement inclinés par rapport au plan de projection, l'axe de ces cycles faisant un angle de 60° par rapport à l'axe des x. Comme nous l'avions supposé au départ les groupements phénoliques OH sont situés au centre de la maille élémentaire le long de l'axe 4_1 aux niveaux 0, 1/4, 1/2 et 3/4.

Cette disposition confirme les liaisons hydrogènes intermoléculaires qui existent dans le parathymol et qui sont responsables d'une part de son point de fusion relativement plus élevé que ceux des autres isomères et d'autre part de sa quasi insolubilité dans les solvants habituels des phénols.

La figure N° 10 représente une projection de la structure sur le plan p_{qo}.

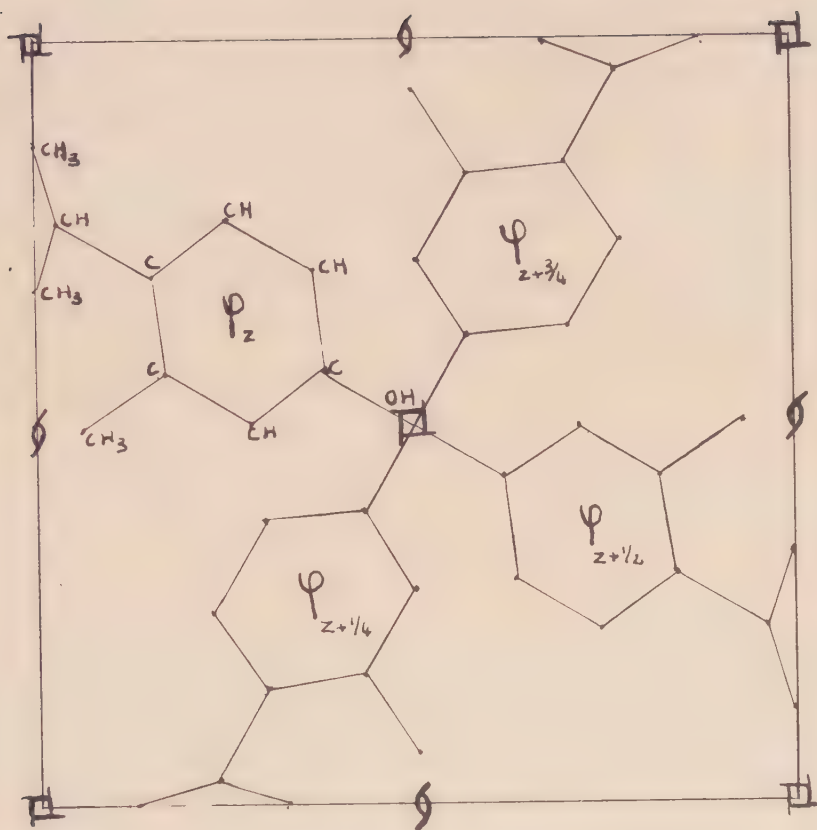


Figure n° 10

projection sur le plan xOy
origine sur t_1

$1\text{\AA}$

C O N C L U S I O N S

Le présent travail avait pour objet l'étude de quelques propriétés cristallographiques du méthyl-3 isopropyl-4 phénol ou parathymol.

Dans une première étape nous avons préparé de gros cristaux de ce composé; leur morphologie détaillée nous a permis d'aborder l'étude de la classe de symétrie de ce composé. Par une étude des propriétés physiques nous avons précisé cette classe, en effet le parathymol est d'une part pyroélectrique et d'autre part présente le pouvoir rotatoire.

Dans un deuxième temps, par une étude aux rayons X nous avons tout d'abord confirmé la symétrie quadratique et déterminé les paramètres de la maille élémentaire.

$$|\vec{a}| = |\vec{b}| = 10,11 \text{ \AA}$$

$$|\vec{c}| = 8,95 \text{ \AA}$$

Compte tenu de la densité et des dimensions de la maille, nous avons finalement été amenés à placer quatre molécules par maille. L'étude des extinctions systématiques nous a donné le groupe de symétrie $P 4_1$, pour ce composé.

Dans la dernière partie de notre travail, nous avons proposé une hypothèse de structure qui a été confirmée par une étude des facteurs de structure à partir des radiogrammes de Weissenberg. Nous avons réalisé une projection de la densité électronique dans le plan xoy qui met en évidence la disposition des molécules de parathymol en particulier l'orientation des cycles benzéniques légèrement inclinés par rapport au plan de projection, l'axe de ces cycles faisant un angle d'environ 60° avec l'axe Ox.

Enfin nous avons montré que les groupements phénoliques forment une longue chaîne selon l'axe hélicoïdal 4_1 , confirmant les liaisons hydrogènes intermoléculaires qui confèrent à la molécule du méthyl-3 isopropyl-4 phénol des propriétés particulières par rapport aux autres isomères de cette série aromatique.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.E. TCHITCHIBABINE Ann.Chim. 1942, 17, 316
- (2) J.E. HOFER et W.C.PEEBLES Anal.Chem. 1955, 27, 1852-1856
- (3) E. ROYER, P.DELERSEMAN, R.MICHELET et A.CHEUTIN
Bull. Soc.Chim., 1958, 1378
- (4) N. TOUPRY et J.P. MATHIEU, Bul. Soc.Fr.Min. et Crist.,
1959, 82, 340-2
- (5) M.J. EYMER, X-Ray Cristallography, John Wiley and Sons,
Inc., New York, p.294
- (6) E.E. WIERENGA et D.W.SMITS, Acta crystallogr. 1950,
1, 288
- (7) M.J. EYMER, Crystal Structure Analysis, John Wiley
and Sons, Inc., New-York, p.104.
- (8) N.F.M. HENRY, H. LIPSON et W.A. WOOSTER, the Interpre-
tation of X-Ray diffraction photograph, London,
Mac.Millan et Co,LTD, p. 204.
- (9) International Tables For cristallography, the Kynoch
Press - Birmingham-England, tome II, p.263.
- (10) M.J. EYMER, Crystal Structure Analysis p. 231
- (11) Acta Cris. 1954, 11, 744.
- (12) International Tables For Cristallography, tome II,
1, 288
- (13) DAN Mc LACHLAN J.R., X-Ray cristal structure,
Mc.Craw-Hill Book Company, Inc. 1957, p.224.
- (14) G.VON ELLER Bull Soc. Franc. Minér.Crist. 1955, 78, 157

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. LONG CHAMBON

MICHEL

COLONGE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 25 Novembre 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

